

13.12.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

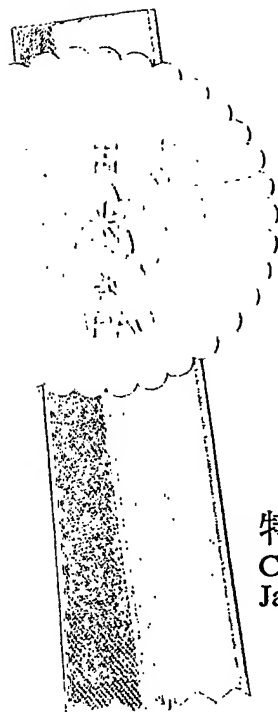
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年11月21日

出願番号  
Application Number: 特願2003-392098  
[ST. 10/C]: [JP2003-392098]

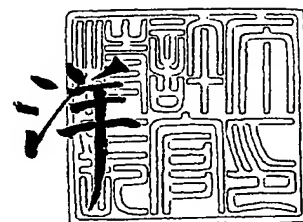
出願人  
Applicant(s): 大日本インキ化学工業株式会社



特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

2005年 1月27日

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2005-3003261

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PX030402  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08F 20/22  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県佐倉市大崎台 3-4-5-3-301  
    【氏名】 太田黒 庸行  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区松波 3-11-3-306  
    【氏名】 木下 宏司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市八幡 1049-18-104  
    【氏名】 高野 聖史  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県佐倉市大崎台 1-27-1-B-312  
    【氏名】 山口 博文  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002886  
    【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100088764  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 高橋 勝利  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 008257  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0214178

## 【書類名】特許請求の範囲

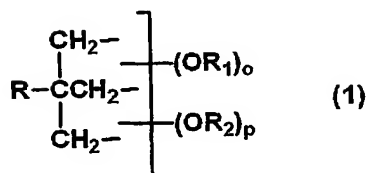
## 【請求項 1】

2 個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（a 1）と、フッ素化アルキル基及び／又は部分フッ素化アルキル基と活性水素とを有する化合物（a 2）とを用いてマイケル付加反応を経由して含フッ素（メタ）アクリレート（A）を製造することを特徴とする含フッ素（メタ）アクリレート（A）の製造方法。

## 【請求項 2】

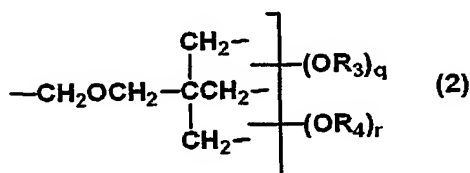
2 個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（a 1）が下記一般式（1）

## 【化 1】



〔式中、R は炭素数 1～24 のアルキル基、炭素数 1～24 のアルキルカルボニルオキシ基、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2-$ 、繰返し数が 1 以上で末端が水素原子或いは炭素数 1～18 のアルキル基で封鎖された（ポリ）オキシアルキレン基、炭素数 1～12 のアルキロール基、又は下記一般式（2）

## 【化 2】



（式中、 $\text{R}_3$  は（メタ）アクリロイル基であり、 $\text{R}_4$  は水素原子又は炭素数 1～18 のアルキルカルボニル基であって、 $q+r=3$  で且つ  $q$  は 0～3 の整数である。）

で表される基であり、 $\text{R}_1$  は（メタ）アクリロイル基であり、 $\text{R}_2$  は水素原子又は炭素数 1～18 のアルキルカルボニル基であって、 $o+p=3$  で且つ  $o$  は 2 又は 3 である。）  
で表される請求項 1 記載の含フッ素（メタ）アクリレートの製造方法。

## 【請求項 3】

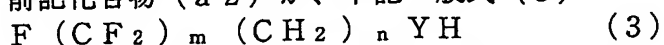
前記一般式（1）中、R が炭素数 1～18 のアルキルカルボニルオキシ基、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2-$ 、繰返し単位数が 1～20 で末端が水素原子あるいは炭素数 1～6 のアルキル基で封鎖された（ポリ）オキシアルキレン基又は炭素数 1～3 のアルキロール基であり、 $\text{R}_2$  が水素原子又は炭素数 1～12 のアルキルカルボニル基である請求項 2 記載の含フッ素（メタ）アクリレートの製造方法。

## 【請求項 4】

前記一般式（1）中、R が前記一般式（2）で表される基である請求項 2 記載の含フッ素（メタ）アクリレートの製造方法。

## 【請求項 5】

前記化合物（a 2）が、下記一般式（3）



〔式中、 $m$  は 1～20 の整数であり、 $n$  は 0～20 の整数であり、Y は  $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_5-$  又は  $-\text{SO}_2\text{NR}_5-$ （式中、 $\text{R}_5$  は水素原子又は炭素数 1～24 のアルキル基である）である。〕

で表される含フッ素化合物である請求項 1 記載の含フッ素（メタ）アクリレートの製造方法。

## 【請求項 6】

前記化合物（a 1）1 モルに対して、前記化合物（a 2）を 1.0～ $(k-1)$  モル〔 $k$

は前記化合物（a 1）中の平均（メタ）アクリロイル基数］で使用する請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項記載の含フッ素（メタ）アクリレート製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素（メタ）アクリレートの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素（メタ）アクリレートの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、反射防止膜等の光学材料として、屈折率を低下させる等の光学特性と力学特性を兼備させるために、含フッ素多官能（メタ）アクリレートの単独使用、或いはこれを含む硬化性組成物を用いることは有用であり種々の該化合物、その製造方法及びそれを含有する組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、前記特許文献1記載の含フッ素（メタ）アクリレートは、その製造方法としてポリオールとパーフルオロアルキルカルボン酸および（メタ）アクリル酸との縮合反応を利用するため、合成触媒として硫酸等の強酸を使用せねばならず、また該縮合反応が平衡反応であることから合成反応を円滑に進行させるために系中に副生する水を除外する必要がある、その結果85℃以上の高温に加熱する為、反応条件が過酷になるばかりでなく、使用できる設備に制約があるなどの問題があった。

【0003】

【特許文献1】 特開平9-157326号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

このような状況に鑑み、本発明の課題は、より温和で且つ簡便な含フッ素（メタ）アクリレートの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

そこで、本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意検討したところ、2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物と、フッ素化アルキル基及び／又は部分フッ素化アルキル基と活性水素とを有する化合物とを用いて、マイケル付加反応を経由して含フッ素（メタ）アクリレートを製造する方法が、これらの問題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

即ち、本発明は2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（a1）と、フッ素化アルキル基及び／又は部分フッ素化アルキル基と活性水素とを有する化合物（a2）とを用いて、マイケル付加反応を経由して含フッ素（メタ）アクリレート（A）を製造することを特徴とする含フッ素（メタ）アクリレート（A）の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、得られる硬化物が光学特性と力学特性をバランスよく兼備でき、光学材料等に好適に用いることができる含フッ素（メタ）アクリレートを、温和な条件で簡便に製造する方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においては、（メタ）アクリロイル基は、アクリロイル基とメタクリロイル基を総称するものである。

【0009】

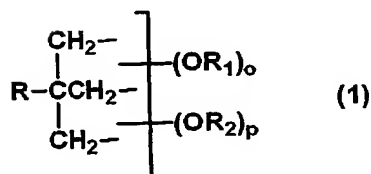
本発明の製造方法は、（メタ）アクリロイル基に対する活性水素含有基のマイケル付加反応を利用するものであり、具体的には、2個以上の（メタ）アクリロイル基を含有する

化合物 (a1) に対するフッ素化アルキル基及び/又は部分フッ素化アルキル基と活性水素とを有する化合物 (a2) とのマイケル付加反応を利用したものである。該反応は付加反応であるため、反応により副生する化合物はなく、後述する反応条件も温和な条件下で進行させることが可能である。

#### 【0010】

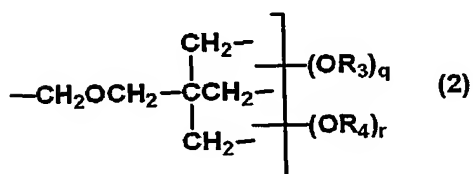
本発明に用いる 2 個以上の (メタ) アクリロイル基を有する化合物 (a1) としては、分子中に 2 個以上の (メタ) アクリロイル基を含有していれば特に制限はなく目的とする用途により適宜選択されるものであるが、原料の入手性、温和な反応条件の選択性等の観点から、下記一般式 (1)

#### 【化 1】



〔式中、R は炭素数 1～24 のアルキル基、炭素数 1～24 のアルキルカルボニルオキシ基、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2-$ 、繰り返し数が 1 以上で末端が水素原子或いは炭素数 1～18 のアルキル基で封鎖された (ポリ) オキシアルキレン基、炭素数 1～12 のアルキロール基、又は下記一般式 (2)

#### 【化 2】



(式中、 $\text{R}_3$  は (メタ) アクリロイル基であり、 $\text{R}_4$  は水素原子又は炭素数 1～18 のアルキルカルボニル基であって、 $q+r=3$  で且つ  $q$  は 0～3 の整数である。)

で表される基であり、 $\text{R}_1$  は (メタ) アクリロイル基であり、 $\text{R}_2$  は水素原子又は炭素数 1～18 のアルキルカルボニル基であって、 $o+p=3$  で且つ  $o$  は 2 又は 3 である。〕で表される化合物であることが好ましい。

#### 【0011】

これらの中でも、R が炭素数 1～18 のアルキルカルボニルオキシ基、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2-$ 、繰り返し単位数が 1～20 で末端が水素原子あるいは炭素数 1～6 のアルキル基で封鎖された (ポリ) オキシアルキレン基又は炭素数 1～3 のアルキロール基であり、 $\text{R}_2$  が水素原子又は炭素数 1～12 のアルキルカルボニル基である化合物、または、R が前記一般式 (2) で表される基である化合物であることが特に好ましい。

#### 【0012】

前記一般式 (1) で表される (メタ) アクリレートとしては、具体的には以下の如き化合物が挙げられる。

#### 【0013】

まず、2 官能の (メタ) アクリレートとしては、例えば、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート (例えば、化薬サートマー株式会社製 SR-212 等)、1, 4-ジオールジアクリレート (例えば、大阪有機化学株式会社製ビスコート #195 等)、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート (例えば、共栄社化学株式会社製 1, 6HX-A)、エチレンオキシド (以下 EO と略す) 変性 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート (例えば、サンノブコ株式会社製 RCC13-361 等)、エピクロロヒドリン (以下、ECH と略す) 変性 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート (例えば、日本化薬株式会社製カ

ヤラッドR-167等)、1,9-ノナンジオールジアクリレート(例えば、大阪有機化学株式会社製ビスコート#215等)、ジエチレングリコールジアクリレート(例えば、日本油脂株式会社製ブレンマーADE-100)、ECH変性ヘキサヒドロフタル酸ジアクリレート(例えば、長瀬化成株式会社製デナコールジアクリレートDA-722等)、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート(共栄社化学株式会社製ライトアクリレートHPP-A等)、ネオペンチルグリコールジアクリレート(例えば、日本化薬株式会社製カヤラッドNPGDA等)、EO変性ネオペンチルグリコールジアクリレート(例えば、サンノブコ株式会社製フォトマー4160等)、プロピレンオキシド(以下、POと略す)変性ネオペンチルグリコールジアクリレート(例えば、化薬サートマー株式会社製SR-9003等)、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジアクリレート(例えば、東亜合成株式会社製アロニックスM-233等)、ポリエチレングリコールジアクリレート(例えば、日本油脂株式会社製ブレンマーADE-200等)、ポリプロピレングリコールジアクリレート(例えば、日本油脂株式会社製ブレンマーADP-200等)、ポリエチレングリコール-プロピレングリコール-ポリエチレングリコールジアクリレート(例えば、日本油脂株式会社製ブレンマーADCシリーズ等)、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート(例えば、共栄社化学株式会社製ライトアクリレートPTMGA-250等)、ポリエチレングリコールジアクリレート(例えば、共栄社化学株式会社製ライトアクリレート3EG-A等)、ジメチロールジシクロペンタンジアクリレート(例えば、ダイセルUCB株式会社製IRR214等)、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(例えば、大日本インキ化学工業株式会社製LUMICURE DCA-200)、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジアクリレート(例えば、日本化薬株式会社製カヤラッドR-604等)、トリグリセロールジアクリレート(例えば、共栄社化学株式会社製エポキシエステル80MFA等)が挙げられる。

#### 【0014】

3官能の(メタ)アクリレートでは、例えば、EO変性グリセロールアクリレート(例えば、第一工業製薬株式会社製ニューフロンティアGE3A等)、PO変性グリセロールトリアクリレート(例えば、荒川化学株式会社製ビームセット720)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(PETA)(例えば、第一工業製薬株式会社製ニューフロンティアPET-3等)、EO変性リン酸トリアクリレート(例えば、大阪有機化学株式会社製ビスコート3A)、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMTPA)(例えば、第一工業製薬株式会社製ニューフロンティアTMTP等)、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリアクリレート(例えば、ダイセルUCB株式会社製Ebecryl 2047等)、HPA変性トリメチロールプロパントリアクリレート(例えば、日本化薬株式会社製カヤラッドTHE-330等)、(EO)或いは(PO)変性トリメチロールプロパントリアクリレート(例えば、大日本インキ化学工業株式会社製LUMICURE ETA-300、第一工業製薬株式会社製ニューフロンティアTMP-3P等)、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリアクリレート(例えば、日本化薬株式会社製カヤラッドD-330等)、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート(例えば、日立化成株式会社製ファンクリルFA-731A等)等が挙げられる。

#### 【0015】

4官能の(メタ)アクリレートとしては、例えば、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(DTMPTA)(例えば、大日本インキ化学工業株式会社製LUMICURE DTA-400等)、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート(例えば、三菱レーヨン株式会社製ダイヤビームUK-4154等)、ペンタエリスリトールテトラアクリレート(PETTA)(例えば、新中村化学株式会社製NKエステルA-TMMT等)等が挙げられる。

#### 【0016】

5官能または6官能(メタ)アクリレートとしては、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート(例えば、化薬サートマー株式会社製SR-399E等)、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(例えば、日本化薬株式会社製カヤラッ

ドD-310)、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(例えば、大日本インキ化学工業株式会社製DAP-600等)、ジペンタエリスリトールペンタおよびヘキサアクリレートベース・多官能モノマー混合物(例えば、大日本インキ化学工業株式会社製LUMICURE DPA-620等)等が挙げられる。

#### 【0017】

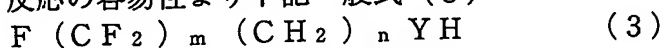
尚、本発明がこれら具体例によって何ら限定されるものではないことは勿論である。これらは単独での使用、或いは(メタ)アクリロイル基数以外の構造も含めて異なる複数の化合物(a1)を併用してもよい。また、一般に市販入手可能な前記化合物(a1)としては、主成分となる目的化合物に対して(メタ)アクリロイル基数の異なる化合物の混合物であることが多い。使用に際しては、各種クロマトグラフィー、抽出等の精製方法で目的とする(メタ)アクリロイル基数の化合物を取り出して用いてもよいが、混合物のまま用いてもよい。

#### 【0018】

次に、本発明で用いるフッ素化アルキル基及び/又は部分フッ素化アルキル基と活性水素とを有する化合物(a2)について説明する。本発明におけるフッ素化アルキル基とは、アルキル基中の全ての水素原子がフッ素原子に置換されたものであり、部分フッ素化アルキル基とは、アルキル基中の一部の水素原子がフッ素原子で置換されたものである。尚、フッ素化アルキル基、部分フッ素化アルキル基共に当該基中に酸素原子を含むものも本定義中に含める。

#### 【0019】

本発明者等の知見によれば、前記化合物(a2)としては原料の入手性、マイケル付加反応の容易性より下記一般式(3)



[式中、mは1~20の整数であり、nは0~20の整数であり、Yは-S-、-NR<sub>5</sub>-又は-SO<sub>2</sub>NR<sub>5</sub>- (式中、R<sub>5</sub>は水素原子又は炭素数1~24のアルキル基である)である。]

で表される含フッ素化合物が好ましく、より温和な反応条件を選択できるという観点から、mが1~12の整数であり、nが1~6の整数であり、また、R<sub>5</sub>の炭素数としては1~6の整数であることが好ましく、さらには、mが4~12の整数であり、nが1~3の整数であり、また、R<sub>5</sub>の炭素数としては1~4の整数であることが特に好ましい。

#### 【0020】

前記一般式(3)で表わされる特定の化合物(a2)を用いて製造した含フッ素(メタ)アクリレート(A)は、応用的な観点、即ち、硬化性組成物に应用した場合の他の物質との相溶性向上、フィルムの透明性向上等とフッ素原子に由来する光学、表面特性の両立に対しても有利である。

#### 【0021】

前記一般式(3)で示される活性水素化合物としては、例えば以下の如き化合物が挙げられる。

C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> )H	(a2-1)
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )H	(a2-2)
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )H	(a2-3)
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	(a2-4)
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> N(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )H	(a2-5)
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	(a2-6)
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )H	(a2-7)
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	(a2-8)
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )H	(a2-9)
C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	(a2-10)
C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )H	(a2-11)
C <sub>12</sub> F <sub>25</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	(a2-12)



尚、これらの具体例によって、本発明が何ら限定されるものではないことは勿論である。

#### 【0022】

本発明の製造方法では、無溶媒でも溶媒存在下でも製造できる。前記溶媒としては、前記化合物 (a1) 及び前記化合物 (a2) の溶解性、沸点等を考慮し適宜、選択されるものであるが、具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン (MEK) 等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性化合物、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系炭化水素類が挙げられる。これらの中でもエステル類、芳香族系炭化水素類、ケトン類、アルコール類、エーテル類、ジメチルホルムアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を用いることが好ましく、エステル類、ケトン類、アルコール類、エーテル類を用いることが特に好ましい。尚、これらの具体例によって、本発明が何ら限定されるものではないことは勿論である。

#### 【0023】

本反応で、前記化合物 (a1) 及び前記化合物 (a2) の仕込み比としては、含フッ素 (メタ) アクリレート (A) の使用用途、目的により適宜調整され、該反応後に (メタ) アクリロイル基が残存する仕込み比であればよい。具体的には得られる硬化物の低屈折率などのフッ素由来の効果を効率よく発現するため、前記化合物 (a1) 1モルに対して、前記化合物 (a2) を 0.01 ~ (k-1) [kは前記化合物 (a1) 中の平均 (メタ) アクリロイル基数] であり、0.1 ~ (k-1) が好ましく、1.0 ~ (k-1) がより好ましい。

#### 【0024】

この反応は、無触媒で行うことも可能であるが、反応効率の面から、適宜、触媒等の反応助剤を選択して使用することも可能である。前記反応助剤として、例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等の金属アルコラート類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ-[2, 2, 2]-オクタン等のアミン類、水素化ナトリウム、水素化リチウム等の金属水素化物類が挙げられ、好ましくは金属アルコラート類、アミン類であり、特に好ましくはアミン類である。前記反応助剤の使用量としては、特に制限されるものではないが、原料として用いる前記化合物 (a1) 1モルに対して 0.01 ~ 50モル%、好ましくは 0.1 ~ 20モル%用いる。

#### 【0025】

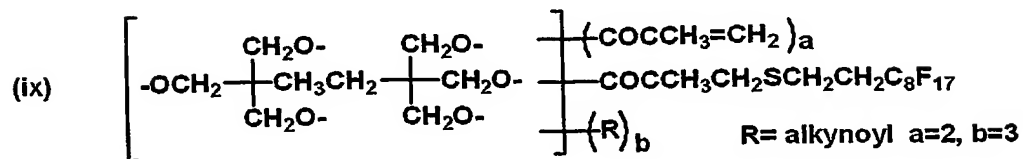
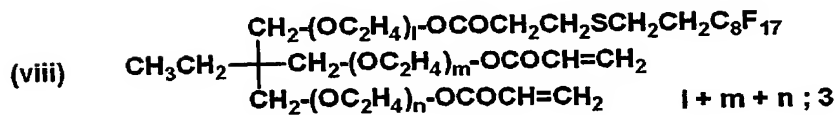
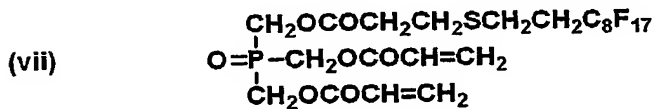
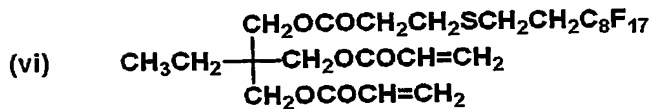
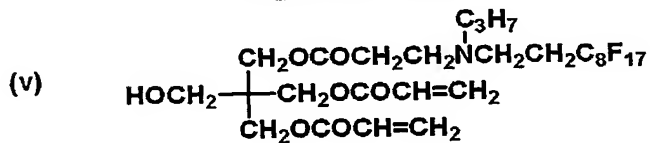
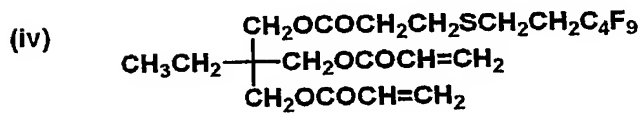
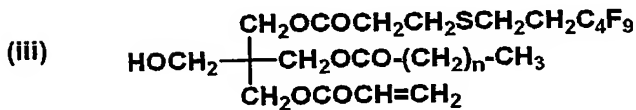
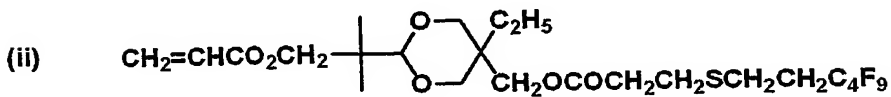
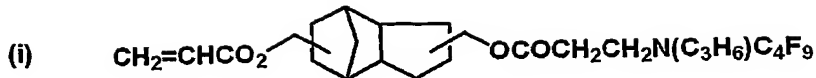
さらに、用いる化合物 (a1) 及び化合物 (a2) によっては、熱も反応活性化エネルギー源として単独使用または併用使用することが可能である。反応温度としては通常、0℃ ~ 還流温度であり、好ましくは 20 ~ 100℃、特に好ましくは 20 ~ 70℃である。反応時、溶媒などを使用した場合、溶質濃度としては通常 2 ~ 90% であり、好ましくは 20 ~ 80% である。反応資材の投入順序としては特に制限されない。このようにして得られた生成物は、抽出などによる洗浄、およびカラムクロマトグラフィー等で精製して使用することも可能であるが、そのまま使用することも可能である。

#### 【0026】

前記手法によって得られる含フッ素 (メタ) アクリレート (A) としては以下の如き化合物が挙げられる。

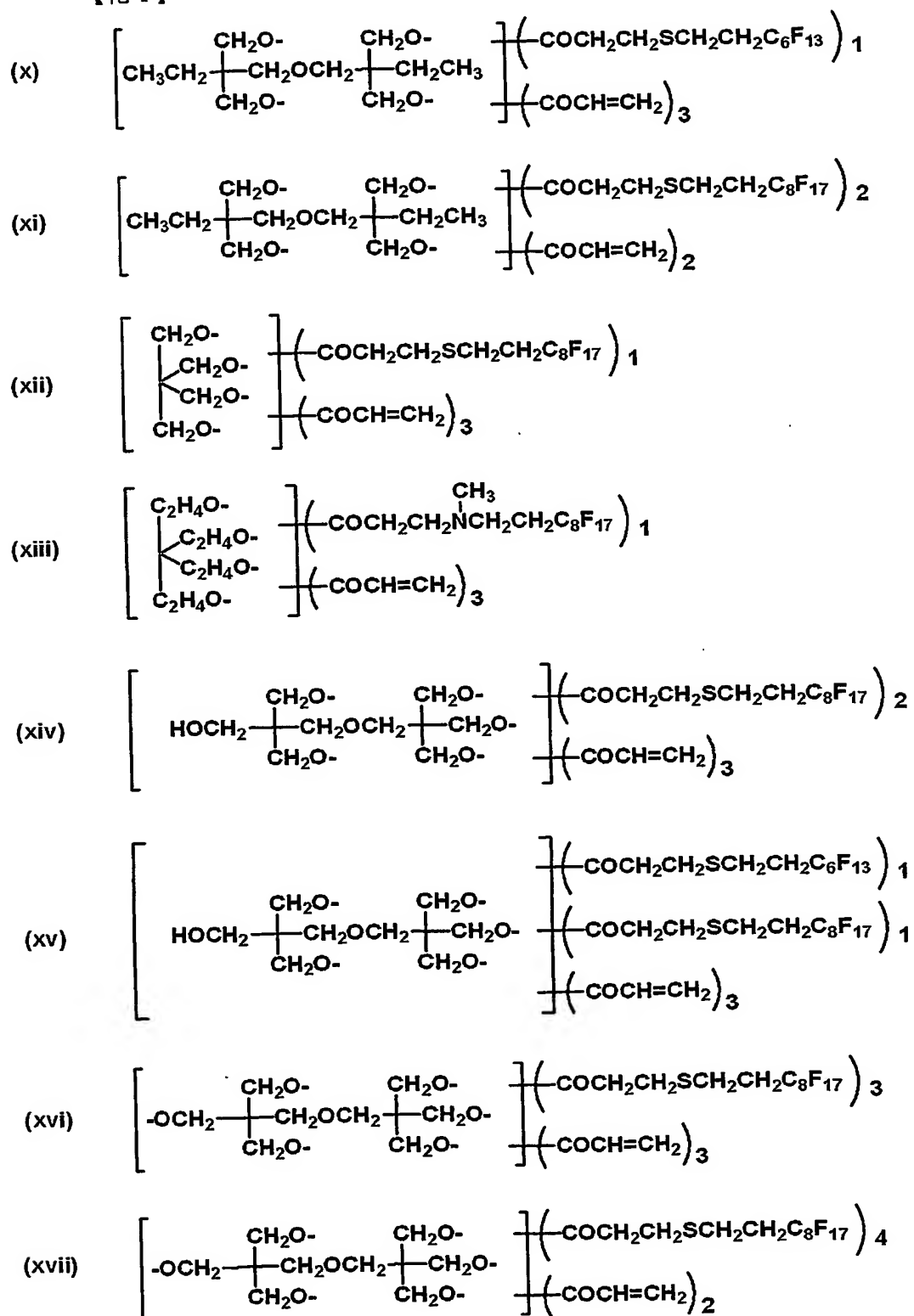
#### 【0027】

【化3】



【0 0 2 8】

## 【化 4】



尚、これらの具体例によって、本発明が何ら限定されるものではないことは勿論である。

## 【0029】

また、本発明で用いる前記化合物 (a 2) としては、2 個以上の (メタ) アクリロイル基を有する水酸基含有 (メタ) アクリレートとイソシアネート化合物とを反応させて得られるウレタン (メタ) アクリレートを使用することも可能である。前記ウレタン (メタ) アクリレートの製造方法としては、何ら制限はなく、例えば、水酸基含有 (メタ) アクリ

レートとイソシアネート化合物との重付加反応等により得ることが可能である。

【0030】

前記反応は、無触媒で行うことも可能であるが、反応効率等の観点からウレタン化触媒等の反応助剤等も使用できる。前記ウレタン化触媒としては、例えば、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ジブチル錫ジラウレート、トリエチルアミン、1,4-ジアザビスクロ[2,2,2]オクタン、2,6,7-トリメチル-1,4-ジアザビスクロ[2,2,2]オクタン等が挙げられ、原料として用いる水酸基含有(メタ)アクリレートとイソシアネート化合物の総重量に対して、0.01~100重量%用いるのが好ましい。

【0031】

前記水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレート(例えば、日本油脂株式会社製ブレンマーGAM等)が挙げられる。

【0032】

前記イソシアネート化合物としては、芳香環式イソシアネート化合物、脂肪族イソシアネート化合物、脂環式イソシアネート化合物の何れも用いることは可能であり、例えば、トルエンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、アダマンチルジイソシアネート等が挙げられ、得られる硬化物のガラス転移温度の高さ、硬化物の耐擦傷性などの観点から、脂環構造を有するノルボルナンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アダマンチルジイソシアネートを用いることが好ましい。

【0033】

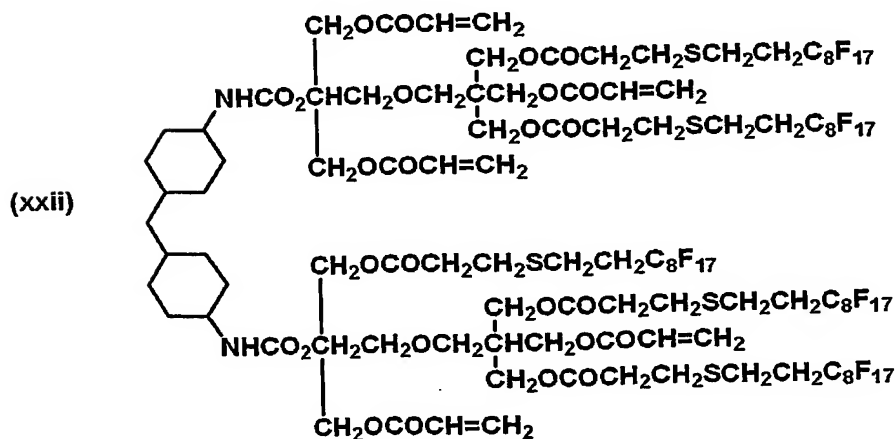
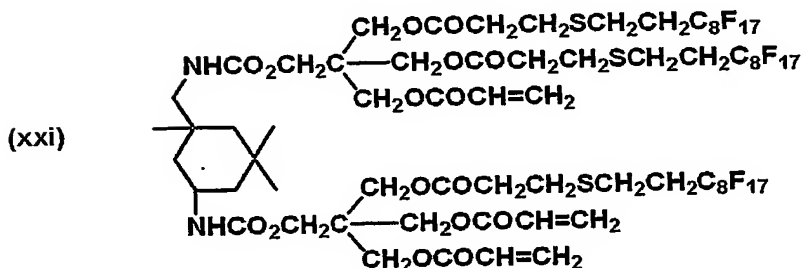
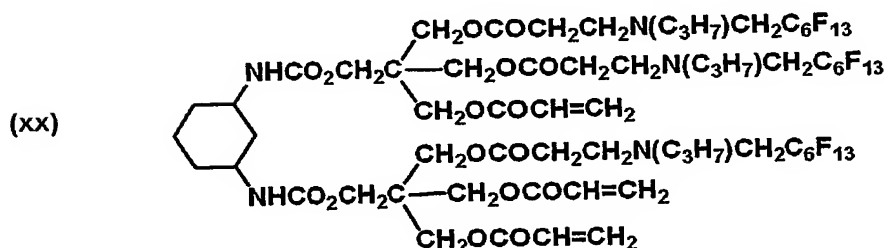
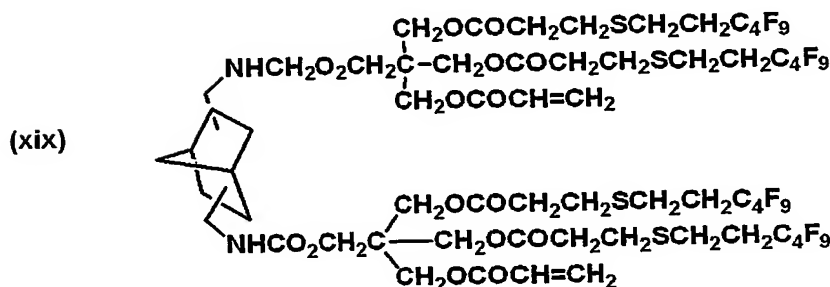
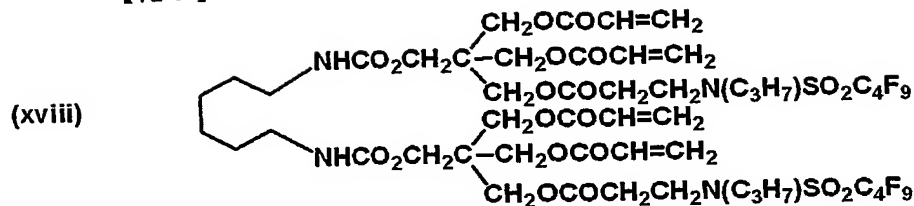
前記手法によって得られたウレタン(メタ)アクリレートと、前記化合物(a2)とを、前述の製法と同様にしてマイケル付加反応させることにより、含フッ素(メタ)アクリレート(A)を得ることができる。

【0034】

このようにして得られるウレタン(メタ)アクリレートを原料とした含フッ素(メタ)アクリレートとしては、例えば、以下の如き化合物が挙げられる。

【0035】

## 【化5】



## 【0036】

含フッ素（メタ）アクリレートとしては、前記特許文献1においても開示されているが、該文献記載の製造方法で得られる含フッ素（メタ）アクリレートはパーフルオロアルキル基がエステル結合に直接結合するため、炭化水素基の場合と比較して、エステルのカルボニル基の電子密度が低下し、結果として加水分解等を受けやすく、長期にわたる安定性、性能維持に問題がある。しかし、本発明の製造方法により得られる含フッ素（メタ）

アクリレート (A) は、パーフルオロアルキル基或いは部分フッ素化アルキル基とエステル結合の間に炭化水素鎖等が介在するため、加水分解による劣化の問題が少ない。また、該公報において原料として用いている  $C_7F_{15}COOH$  は、米国を中心として蓄積性が問題視されており、安全面からも回避されるべき化合物である。

#### 【0037】

以上の如く、前記化合物 (a1) と、前記化合物 (a2) とのマイケル付加反応を経由することで、従来、強酸触媒などを必要とした縮合反応を経ることなく、より簡便且つ穏和な条件下で目的の含フッ素 (メタ) アクリレートを製造できる。また、本発明の製造方法に従えば、現在市販品として入手が容易である、或いは合成が容易である様々な多官能 (メタ) アクリレートを出発原料として使用することが可能であるため、含フッ素 (メタ) アクリレートの使用目的、用途また要求特性に対して、構造或いはフッ素含有量を適宜調整するといった変更が容易であり、より有効な製造方法といえる。

#### 【0038】

このようにして得られる含フッ素 (メタ) アクリレート (A) の使用方法、用途としては、特に制限はない。例えば該アクリレート (A) を単独、又は他の化合物を併用し、硬化性組成物として利用できる。該アクリレート (A) を単独で重合硬化した場合、低屈折率等の光学特性と力学的強度を兼備した硬化物を得ることができる。また使用する用途、目的、要求性能等に応じて、他の化合物を配合した硬化性組成物を重合硬化した場合、得られる硬化物の屈折率低下に由来する反射防止膜などの光学材料への応用が期待できる。このような硬化性組成物を設計する場合、得られる硬化物のガラス転移点、強度等の力学特性と経済性の観点から、配合されるその他の化合物としては、例えば、非フッ素 (メタ) アクリレート (B-1)、非フッ素多官能モノマー (B-2)、他の含フッ素 (メタ) アクリレート (C)、フッ素系重合体 (D) を挙げることができる。

#### 【0039】

前記非フッ素 (メタ) アクリレート (B-1) としては、分子中にフッ素原子を含まずに、アクリロイル基及び/またはメタアクリロイル基を含む化合物であれば、種々の化合物を制限なく用いることができる。このような化合物としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、*n*-プロピル (メタ) アクリレート、*i*-プロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、*i*-ブチル (メタ) アクリレート、*t*-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イシステアリル (メタ) アクリレート等の脂肪族基エステル (メタ) アクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシル (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、アリル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、ブトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、アロニックス M-5700 (東亜合成工業株式会社製)、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、AR-200、MR-260、AR-200、AR-204、AR-208、MR-200、MR-204、MR-208 (以上、大八化学株式会社製)、ビスコート 2000、ビスコート 2308 (以上、大阪有機化学工業株式会社製)、ポリブタジエン (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリブチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリスチリルエチル (メタ) アクリレート、ライトエステル HOA-MS、ライトエステル HOMS (以上、共栄社化学株式会社製)、ベンジル (

メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、FANCRYL FA-512A、FANCRYL FA-512M (以上、日立化成工業株式会社製) が挙げられる。

#### 【0040】

これらの化合物の中でも、少量の導入により他の成分との相溶性が改良され、且つ得られる硬化物の透明性、透光性を向上させる効果があるものとして、エステル部置換基が環状構造を有する、

- B-1-1 : ベンジル (メタ) アクリレート
- B-1-2 : シクロヘキシル (メタ) アクリレート
- B-1-3 : ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート
- B-1-4 : ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート
- B-1-5 : イソボルニル (メタ) アクリレート
- B-1-6 : メトキシ化シクロデカリン (メタ) アクリレート
- B-1-7 : フェニル (メタ) アクリレート
- B-1-8 : FANCRYL FA-512A (日立化成工業株式会社製)
- B-1-9 : FANCRYL FA-512M (日立化成工業株式会社製)
- B-1-10 : アダマンチル (メタ) アクリレート
- B-1-11 : ジメチルアダマンチル (メタ) アクリレート

等が好ましい。

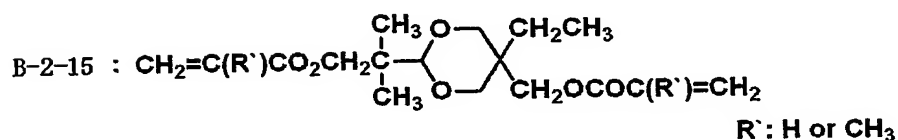
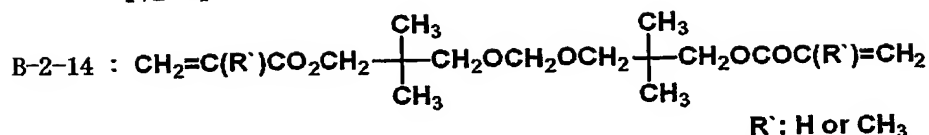
#### 【0041】

前記非フッ素多官能モノマー (B-2) としては、分子中にフッ素原子を含有せずに2個以上の官能基を持つ化合物であれば、種々の化合物を制限なく用いることが可能であるが、他の成分との相溶性と、得られる硬化物の透光性が良好である点から、(メタ) アクリロイル基を含有するものが好ましい。このような化合物の具体例としては、

- B-2-1 : エチレングリコールジ (メタ) アクリレート
- B-2-2 : ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート
- B-2-3 : トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート
- B-2-4 : ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート  
(数平均分子量: 150~1000)
- B-2-5 : プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート
- B-2-6 : ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート
- B-2-7 : トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート
- B-2-8 : ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート  
(数平均分子量: 150~1000)
- B-2-9 : ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート
- B-2-10 : 1, 3-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート
- B-2-11 : 1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート
- B-2-12 : 1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート
- B-2-13 : ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート

#### 【0042】

## 【化6】



## 【0043】

- B-2-16 : ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート  
 B-2-17 : トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート  
 B-2-18 : ペンタエリスルトールトリ (メタ) アクリレート  
 B-2-19 : ジペンタエリスルトールヘキサ (メタ) アクリレート  
 B-2-20 : ペンタエリスルトールテトラ (メタ) アクリレート  
 B-2-21 : トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート  
 B-2-22 : ジペンタエリスルトールモノヒドロキシペンタ (メタ) アクリレート  
 B-2-23 : ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート

が挙げられる。

## 【0044】

更に、上記以外の市販品としては、例えば、ネオマー NA-305、ネオマー BA-601、ネオマー TA-505、ネオマー TA-401、ネオマー PHA-405X、ネオマー TA705X、ネオマー EA400X、ネオマー EE401X、ネオマー EP405X、ネオマー HB601X、ネオマー HB605X (以上、三洋化成工業株式会社製)、KAYARAD HY-220、KAYARAD HX-620、KAYARAD D-310、KAYARAD D-320、KAYARAD D-330、KAYARAD DPHA、KAYARAD DPCA-20、KAYARAD DPCA-30、KAYARAD DPCA-60、KAYARAD DPCA-120 (以上、日本化薬株式会社製) 等も挙げられる。

## 【0045】

このような非フッ素 (メタ) アクリレート (B-1)、非フッ素多官能モノマー (B-2) は1種類だけを用いても良いし、2種類以上をどのような組み合わせで用いても構わない。

## 【0046】

前記含フッ素 (メタ) アクリレート (C) としては特に制限はないが、例示化合物として以下の如き化合物が挙げられる。

- C-1 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$   
 C-2 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$   
 C-3 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{12}\text{F}_{25}$   
 C-4 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{12}\text{F}_{25}$   
 C-5 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{F}_{21}$   
 C-6 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{F}_{21}$   
 C-7 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$   
 C-8 :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$   
 C-9 :  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$   
 C-10 :  $\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$



C-11	:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{CH}_2 \text{C}_{20}\text{F}_{41}$
C-12	:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{CH}_2 \text{C}_4\text{F}_9$
C-13	:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3) \text{COO}(\text{CH}_2)_6 \text{C}_{10}\text{F}_{21}$
C-14	:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{CF}_3$
C-15	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{CF}_3$
C-16	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{C}_8\text{F}_{17}$
C-17	:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{C}_8\text{F}_{17}$
C-18	:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{C}_{20}\text{F}_{41}$
C-19	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{C}_{20}\text{F}_{41}$
C-20	:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{CF}(\text{CF}_3)_2$
C-21	:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{CFHCF}_3$
C-22	:	$\text{CH}_2 = \text{CFCOOCH}_2 \text{C}_2\text{F}_5$
C-23	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CH}_2)_6 \text{CF}(\text{CF}_3)_2$
C-24	:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCHCF}_2 \text{CFHCF}_3$
C-25	:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}(\text{C}_2\text{H}_5) \text{C}_{10}\text{F}_{21}$
C-26	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CF}_2)_2 \text{H}$
C-27	:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 (\text{CF}_2)_2 \text{H}$
C-28	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CF}_2)_4 \text{H}$
C-29	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{CF}_3$
C-30	:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COO}(\text{CF}_2)_4 \text{H}$
C-31	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CF}_2)_6 \text{H}$
C-32	:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 (\text{CF}_2)_6 \text{H}$
C-33	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CF}_2)_8 \text{H}$
C-34	:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 (\text{CF}_2)_8 \text{H}$
C-35	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CF}_2)_{10} \text{H}$
C-36	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CF}_2)_{12} \text{H}$
C-37	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CF}_2)_{14} \text{H}$
C-38	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 (\text{CF}_2)_{18} \text{H}$
C-39	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOC}(\text{CH}_3)_2 (\text{CF}_2)_4 \text{H}$
C-40	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_7 \text{H}$
C-41	:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOCH}_2 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_7 \text{H}$
C-42	:	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) \text{COOC}(\text{CH}_3)_2 (\text{CF}_2)_6 \text{H}$
C-43	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}(\text{CF}_3) \text{C}_8\text{F}_{17}$
C-44	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{C}_2\text{F}_5$
C-43	:	$\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2 (\text{CF}_2)_8 \text{CF}(\text{CF}_3)_2$

## 【0047】

前記含フッ素（メタ）アクリレート（C）を用いた場合には、得られる硬化物の屈折率を低下させることが可能であるとともに、次に述べるフッ素系重合体（D）を導入した場合には、硬化物の透光性を低下させることなく、目的とする塗布、成形作業性等に合致した配合物粘度に調整することが容易となる。

## 【0048】

前記フッ素系重合体（D）としては、例えば、含フッ素（メタ）アクリレート（C）の単独重合体、或いは含フッ素（メタ）アクリレート（C）と1種類または2種類以上の非フッ素（メタ）アクリレート（B-1）とから成る共重合体等が挙げられる。

## 【0049】

前記重合体（D）を用いる場合、その製造方法には何ら制限はなく、ラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法等の重合機構に基づき、溶液重合法、塊状重合法、更にエマルジョン重合法等によって、熱、光、電子線、放射線等を重合開始エネルギーとして製造できるが、工業的には、熱及び／または光を開始エネルギーとするラジカル重合法が好ましい。

## 【0050】

重合開始エネルギーとして熱を利用する場合は、無触媒または種々の熱重合開始剤を制限なく使用することができ、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ジアシル等の過氧化物、アゾビスイソプロピロニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタン等のアゾ化合物、 $Mn(acac)_3$ 等の金属キレート化合物等が挙げられる。また、紫外線のような光を利用する場合にも光重合開始剤（例えば後述のE-1～E-9に示す化合物）を用いることができる。また、必要に応じてアミン化合物、リン化合物等の光増感剤を添加することにより、重合を迅速化することも可能である。電子線または放射線によって重合体を得る場合には、重合開始剤の添加は必要としない。

## 【0051】

更に、ラジカル重合を行う場合には、必要に応じて種々の連鎖移動剤を併用することにより、分子量を調整することも可能である。連鎖移動剤としては、例えば、ラウリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の化合物が挙げられる。

## 【0052】

溶液重合を行う場合、用いる溶剤の種類にも特に制限はなく、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*i*so-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル類、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-オキシプロピオン酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル等のモノカルボン酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、*N*-メチルピロリドン等の極性溶剤、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、エチルセロソルブアセテート等のエーテル類、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類及びそのエステル類、1, 1, 1-トリクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、更にパーフロロオクタン、パーフロロトリ-*n*-ブチルアミン等のフッ素化イナートリキッド類のいずれも使用できる。

## 【0053】

また、フッ素系重合体(D)として共重合体を用いる場合、モノマーの組み合わせにより決定されるブロック、交互、ランダムなシーケンスの他に、重合機構、開始剤、連鎖移動剤等の選択によりこれらのシーケンスを自由に制御することが可能であり、いずれの場合も好適に用いることができる。更に、単独重合体、共重合体何れの重合体も1種類のみを用いることも、2種類以上を同時に用いることもできる。

## 【0054】

フッ素系重合体(D)の分子量、分子量分布としても特に制限はない。該重合体(D)の分子量としては、光学材料等を作製する際の組成物の加工条件、組成物の粘度、要求される光学材料等の機械的強度等により選択されるものであるが、通常2, 000～3, 000, 000、好ましくは5, 000～2, 000, 000である。さらに、粘度、光学材料等を作製する際の作業性、光学材料等の力学特性発現等の観点から、分子量の異なる2種類以上の重合体を組成物中に配合することも可能である。

## 【0055】

含フッ素(メタ)アクリレート(A)又はこれを含む硬化性組成物は、その硬化物の使用目的に合致した形で、塗布あるいは含浸させた後、光、電子線、放射線などの活性エネルギー線を照射することにより、重合硬化せしめ、所望の硬化物を形成することができる。又、場合によっては、熱もエネルギー源として単独使用または併用使用することが可能

である。

#### 【0056】

活性エネルギー線として紫外線等の光を利用する場合には種々の光重合開始剤を用いることができ、例えば、

E-1: ベンゾフェノン

E-2: アセトフェノン

E-3: ベンゾイン

E-4: ベンゾインエチルエーテル

E-5: ベンゾインイソブチルエーテル

E-6: ベンゾインジメチルケタール

E-7: アゾビスイソブチロニトリル

E-8: ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

E-9: 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン

等を使用できる。必要に応じてアミン化合物、又はリン化合物などの光増感剤を添加し、重合をより迅速化することも可能である。これらは、単独でも、2種類以上を同時に併用してもよい。

#### 【0057】

本発明者らの知見によれば、光源の種類、目的とする硬化速度、硬化させる雰囲気、硬化させる構造（例えば、石英ガラス越しに硬化させる構造であるか、ポリエチレンテレフタレートのような高分子フィルム越しに硬化させる構造）により2種類以上の開始剤を併用する方が好ましい場合がある。

#### 【0058】

含フッ素（メタ）アクリレート（A）またはこれを含む硬化性組成物中に占める光重合開始剤の好適な割合は、0.01～10重量%であり、より好ましくは0.1～7重量%である。電子線又は放射線にて重合硬化せしめる場合には、特に重合開始剤等の添加は要しない。

#### 【0059】

また、エネルギー源として熱を利用する場合、無触媒又はアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾインパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ナフテン酸コバルトなどの重合開始剤の存在下にて、例えば、80～200℃で重合硬化せしめることができる。

#### 【0060】

一方、活性エネルギー線により重合硬化する場合、殺菌等、紫外線用蛍光灯、カーボンアーク、キセノンランプ、複写用高圧水銀ランプ、中圧または高圧水銀灯、超高圧水銀灯、無電極ランプ、メタルハライドランプ、自然光を光源とする紫外線、または走査型、またはカーテン型電子加速器による電線などを使用することができ、厚みが5  $\mu\text{m}$ 以下の塗布層の紫外線硬化の場合、重合の効率の点で、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で照射することが好ましい。

#### 【0061】

重合硬化における作業性、生産性、そして経済性、さらには硬化物の性能の観点から、熱で硬化するのに比べれば、紫外線、電子線、そして放射線のいずれかによって硬化性組成物を硬化することが好ましい。この中でも、紫外線によって重合硬化する方法が最も簡便かつ経済的である。

#### 【0062】

このようにして得られる硬化物は、低屈折率等の光学特性と寸法安定性などの力学特性を兼ね備えながら、加水分解といった化学的劣化を受け難い材料であり、長期の光学及び力学特性を安定維持できる面で有効である。

#### 【実施例】

#### 【0063】

次に本発明をより詳細に説明するために、実施例を掲げるが、これらの実施例によって

本発明が何ら限定されるものではないことは勿論である。

#### 【0064】

実施例 1 含フッ素アクリレート (v) の合成 平均付加官能基数 1

200ml 反応フラスコにペンタエリスリトールトリアクリレート (大日本インキ化学工業株式会社製 LUMICURE PEA-300) 59.7g (0.20モル)、N-プロピルパーフルオロオクチルエチルアミン 101g (0.20モル) を投入し、湯浴上で攪拌、均一とした。この中にトリエチルアミン 2.0g を徐々に加えた。加え終わった後、さらに 50℃ で 3 時間攪拌した。反応終了後、50℃ 以下の条件でエバポレーターを用いて、トリエチルアミンを減圧留去し、さらに真空ポンプで乾燥することで、目的の含フッ素アクリレート (v) 160.0g を得た。

#### 【0065】

実施例 2 含フッ素アクリレート (vi) の合成 平均付加官能基数 1

200ml 反応フラスコにトリメチロールプロパントリアクリレート (新中村化学株式会社製 NK エステル A-TMTP) 59.4g (0.20モル)、パーフルオロオクチルエチルメルカプタン 95.8g (0.2モル) を投入し、攪拌下、トリエチルアミン 2g を徐々に加えた。反応温度は 35℃ まで上昇した。加え終わった後、さらに 50℃ で 3 時間攪拌した。攪拌終了後、50℃ 以下の条件でエバポレーターを用いて減圧留去した後、さらに真空ポンプで乾燥することで、目的の含フッ素アクリレート (vi) 149.5g を得た。

#### 【0066】

実施例 3 含フッ素アクリレート (xv) の合成 平均付加官能基数 2

200ml 反応フラスコにジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート (化薬サートマー株式会社製 SR-399E) 26.2g (0.05モル)、パーフルオロヘキシルエチルメルカプタン 19.1g (0.05モル) およびパーフルオロオクチルエチルメルカプタン 24.1g (0.05モル) を投入し、攪拌下、トリエチルアミン 1.0g を加えた。投入後、さらに 50℃ で 3 時間攪拌することで目的の含フッ素多官能アクリレート (xv) 69.4g を得た。

#### 【0067】

##### 応用例

前記実施例に従い合成した含フッ素 (メタ) アクリレート (A) を用い、表 1 記載の配合比に従って硬化性組成物を得た。所定のサイズの硬化試験片が取れるような注型枠をガラス板を用いて作成し、各組成物中に気泡が混入しないように注入した後、ガラス板で覆い、出力 120W/cm の高圧水銀灯にて完全硬化することにより硬化物を作製した。尚、重合開始剤として E-9 を硬化性組成物 100 重量部に対して、0.4 重量部使用した。得られた硬化物 (板) から屈折率試験用に、10mm×40mm×1mm の試験片を、ショア D 硬度試験用に 15mm×15mm×5mm の試験片を切り出し、それぞれの試験を行った。結果を表 2 に記載する。

#### 【0068】

##### 【表 1】

表 1 硬化性組成物 配合表

応用例	配合比 (重量比)
1	(xv) / C-1 / B-1.3 / B-2.9 = 10 / 50.2 / 14.8 / 25.0
2	(iv) / C-1 = 55.0 / 45.0
3	(vi) / B-2.9 = 85 / 15
4	(xv) = 100
5	(xv) / フッ素系アクリル重合体 / C-1 / B-1.4 / B-2.9 = = 5 / 55.5 / 24.5 / 2.9 / 12.1

#### 【0069】

尚、表中のフッ素系アクリル重合体は次の操作に従い調製した。

フッ素系アクリル重合体の合成

攪拌機及び温度計を備えた500mlのガラス製円筒フラスコに、(C-1):60.0g、(B-1-3):23.0g、(B-1-5):12.0g、(B-1-4):1.0g、及び光開始剤として(E-9):0.15gを採取し、窒素置換しながら、側面から80W/cmの高圧水銀灯を1灯照射することにより、室温から発熱により8℃昇温する迄反応を行った。得られた重合体は、無色透明な粘ちょう液体であった。このもののゲル分率(10倍量のメタノール中への沈殿量)は約7.0%であった。

【0070】

【表2】

表2 硬化物の物性

応用例	ショアD硬度	屈折率
1	75	1.438
2	85	1.431
3	90	1.431
4	90	1.436
5	60	1.425

【0071】

本発明の製造方法に従えば、得られる硬化物が光学特性と力学特性をバランスよく兼備でき、光学材料等に好適に用いることができる含フッ素(メタ)アクリレートを、温和な条件で簡便に製造する方法を提供することができることを確認した。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

## 【課題】

得られる硬化物が光学特性と力学特性をバランスよく兼備でき、光学材料等に好適に用いることができる含フッ素（メタ）アクリレートを、温和な条件で簡単に製造する方法を提供すること。

## 【解決手段】

2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（a1）と、フッ素化アルキル基及び／又は部分フッ素化アルキル基と活性水素とを有する化合物（a2）とを用いてマイケル付加反応を経由して含フッ素（メタ）アクリレート（A）を製造することを特徴とする含フッ素（メタ）アクリレート（A）の製造方法。

## 【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-392098
受付番号	50301925608
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年11月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年11月21日

特願 2 0 0 3 - 3 9 2 0 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 8 8 6 ] .

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号

氏 名

大日本インキ化学工業株式会社



# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017511

International filing date: 18 November 2004 (18.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-392098  
Filing date: 21 November 2003 (21.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**